

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-012532  
 (43)Date of publication of application : 14.01.2000

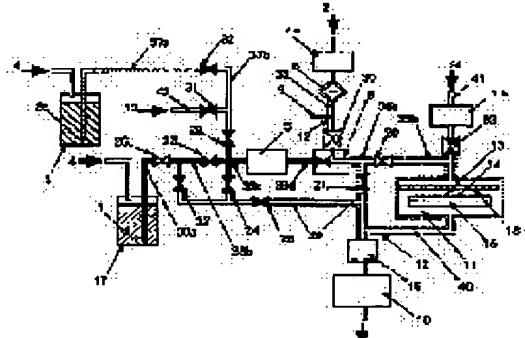
(51)Int.CI.	H01L 21/31 H01L 21/312
(21)Application number : 10-170016	(71)Applicant : NEC CORP NIPPON ASM KK
(22)Date of filing : 17.06.1998	(72)Inventor : KAWAHARA JUN HAYASHI YOSHIHIRO NAKANO AKINORI SHIMIZU MIKIO NISHIKAWA TOMOHISA

## (54) METHOD OF GROWING POLYMER FILM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To allow the thickness of a growing film to be highly controlled by heating org. monomers in a gasifying controller, feeding a carrier gas, gasifying with keeping the partial pressure lower than the saturated vapor pressure, transporting to a reactor chamber, blowing on a substrate surface to grow a polymer film contg. the org. monomers in the skeleton.

**SOLUTION:** A vacuum pump 10 evacuates an vacuum piping 40, waste liq. piping 39, gasifying controller 6, gasifying raw material pipings 35a, 35b, org. monomer pipings 36C, 36d, etc., a heater 21 heats a carrier gas feed piping 38, the vacuum piping 40, the waste liq. piping 39, etc., in a range for which the polymerization of the org. does not become conspicuous, a carrier (He) gas is fed, and a divinylsiloxane bisbenzocyclobutene (DVD-BDB) monomer is sent to the gasifying controller 6 at a heating temp. which is lower than its saturated vapor pressure, and then gasified. Thereafter, it is dispersed through a shower head 18 in a reactor chamber opening, together with the carrier gas, and blown onto an Si substrate 14.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-12532  
(P2000-12532A)

(43)公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 L 21/31  
21/312

識別記号

F I  
H 01 L 21/31  
21/312

テーマコード<sup>8</sup> (参考)  
B 5 F 0 4 5  
A 5 F 0 5 8

審査請求 有 請求項の数11 ○ L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平10-170016

(22)出願日 平成10年6月17日 (1998.6.17)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(71)出願人 000227973

日本エー・エス・エム株式会社

東京都多摩市永山6丁目23番1

(72)発明者 川原 潤

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(74)代理人 100070219

弁理士 若林 忠 (外4名)

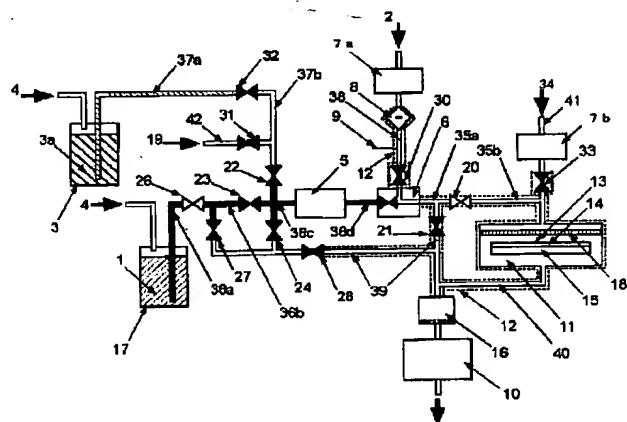
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子膜の成長方法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、有機モノマーを効率良く気化させ、基板上に吹き付けて重合反応を行わせ、成長膜厚の高精度制御を可能とする有機高分子膜の成長方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 気化制御器内でジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテン (DVS-BCB) モノマーを連続供給しながら加熱するとともに、キャリアガスを供給してDVS-BCBモノマーの分圧を飽和蒸気圧より低い状態に保つことで気化させ、DVS-BCBモノマーを含むキャリアガスを該気化制御器から真空排気された反応室に輸送し、該反応室内の加熱基板表面に吹き付けることでDVS-BCB高分子膜を成長させる。

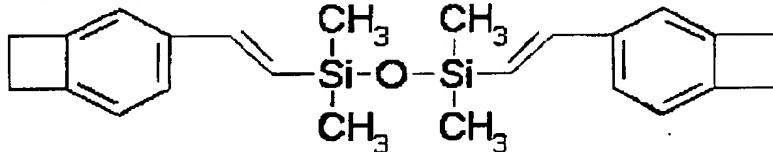


【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機モノマーを気化制御器に供給する工程と、この気化制御器内で有機モノマーを加熱するとともにキャリアガスを供給し、該有機モノマーの分圧を飽和蒸気圧より低い状態に維持しながら有機モノマーを気化させる工程と、この気化した有機モノマーを含むキャリアガスを前記気化制御器から反応室に輸送し、さらに該反応室内に設置された基板表面に吹き付け、有機モノマーを骨格に含む高分子膜を成長させる工程とを含む高分子膜の成長方法。

【請求項 2】 前記有機モノマーを気化制御器に供給する工程が、所定膜厚の有機高分子膜を基板表面に成長するため必要な所定量の有機モノマーを、液体流量指示器を介して流量を制御しながら供給する工程であり、かつ有機モノマーを気化させる工程が、前記流量を制御された有機モノマーを連続的に気化させる工程であることを特徴とする請求項 1 記載の高分子膜の成長方法。

【請求項 3】 前記有機モノマーを気化させる工程が、気化制御器内の有機モノマーの重合反応速度が、有機モノマーを気化制御器に供給する供給速度の 100 分の 1 以下となる温度範囲で該有機モノマーを気化させる工程であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の高分子膜の成長方法。



【請求項 8】 前記気化制御器 20 Torr 以下に保ち、キャリアガスを 100 sccm ~ 3000 sccm 该気化制御器内に供給し、さらに毎分 0.1 g ~ 0.01 g のジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテンモノマーを気化制御器に供給して 100 °C から 180 °C の温度範囲で加熱することで、該ジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテンモノマーを気化させることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の高分子膜の成長方法。

【請求項 9】 有機モノマーのキャリアガスとして、有機モノマーに対して不活性なガスを用いることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の高分子膜の成長方法。

【請求項 10】 前記不活性ガスが、ヘリウムガスである請求項 9 記載の高分子膜の成長方法。

【請求項 11】 前記基板が、半導体基板である請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の高分子膜成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高分子膜の成長方法に関し、具体的には半導体集積回路の多層配線間を絶縁する機能性有機高分子膜の製造方法に関するものであ

る。

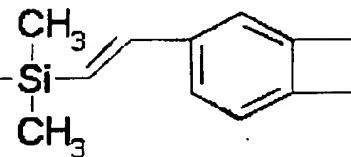
【請求項 4】 前記有機モノマーを気化制御器に供給する工程で用いられるキャリアガスの温度が、気化制御器内の有機モノマーの気化温度と同じかそれ以上の温度であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の高分子膜の成長方法。

【請求項 5】 前記気化制御器と前記反応室を結ぶ気化原料配管の内壁および前記反応室の内壁を、該気化制御器内の該有機モノマーの気化温度以上とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の高分子膜の成長方法。

【請求項 6】 前記気化制御器と前記気化原料配管と前記反応室を減圧するための排気ポンプの前段で、少なくとも有機モノマー気化温度以下に保たれた冷却トラップを用いてキャリアガスに含まれる有機モノマーを回収することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の高分子膜の成長方法。

【請求項 7】 前記有機モノマーが下記化学式に示すジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテンモノマーである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の高分子膜の成長方法。

【化 1】



る。

【0002】

【従来の技術】 半導体集積回路の設計ルールは縮小を続けており、それに伴い配線による遅延による性能劣化が顕在化している。つまり、半導体集積回路の配線信号遅延は配線 C R 時定数 (C: 配線容量、R: 配線抵抗) によって決まるが、配線幅の減少による配線抵抗の増大と、配線間隔の減少による配線間容量の増大で配線 C R 時定数がトランジスタのスイッチング速度向上に追従できない状態が懸念されている。現在、半導体集積回路の配線材料にはアルミ合金が使用されているが、配線の低抵抗化のため銅配線や銀配線が検討されている。

【0003】 一方、配線間容量を低減するために、現在のシリカ (SiO<sub>2</sub>) 系絶縁膜よりも誘電率の低い絶縁膜材料が検討されている。誘電率の低い絶縁膜としては、フッ素添加シリカ (SiOF) やポーラスシリカや有機高分子膜 (有機絶縁膜) が知られている。フッ素添加シリカは膜中フッ素と水分あるいは水素との反応によるフッ酸で配線金属の腐食が発生したり、フッ素が脱離することにより誘電率が増大するといった課題がある。ポーラスシリカは比誘電率 2 以下が可能である点が期待されている。

【0004】しかしながら、微小空孔の中への水分凝縮で比誘電率が増大したり、絶縁耐圧が低下したりする場合がある。現在、半導体集積回路上の多層配線間を絶縁する層間絶縁膜として、耐熱性、耐吸湿性に優れた有機高分子膜の開発が急がれている。耐湿性に関しては、有機モノマー中に親水基が含まれないことが肝要であり、またその有機高分子膜の骨格たる有機モノマーからの重合反応中に水の縮重合反応を経ないことが望ましいとされている。ここで、有機モノマーとは、有機モノマーを構成単位として重合反応を生じ、有機高分子（有機ポリマー）を形成するものをさす。

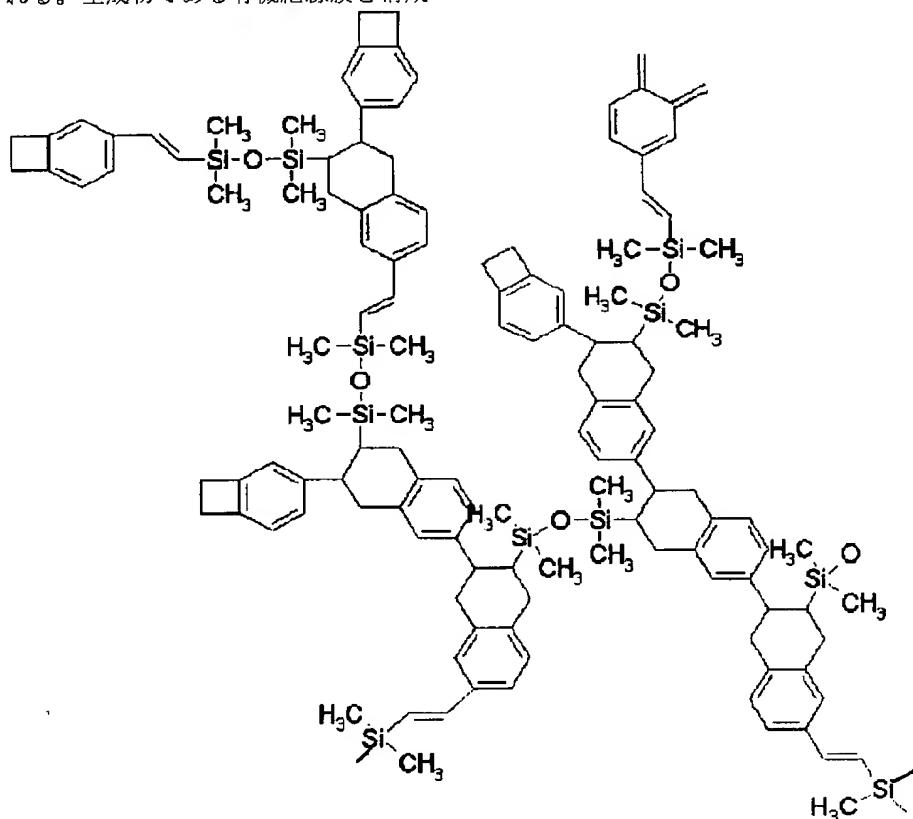
【0005】このような機能性有機高分子膜の成長方法として、有機モノマーのスピニルコーティング法がある。このスピニルコーティング法は、有機高分子膜の成長に広く用いられている方法である。この場合、有機モノマーは溶媒に溶解されており、成膜過程では、溶媒を除去するとともに、有機モノマーの加熱により重合反応が進行する。この結果、2次元あるいは3次元の網目構造膜や、高分子膜が形成される。生成物である有機絶縁膜を構成

する骨格となるのは、有機溶剤にとけていた有機モノマーの構造である。

【0006】例えば、“REAL-TIME FT-IR STUDIES OF THE REACTION KINETICS FOR THE POLYMERIZATION OF DIVINYL SILOXANE BIS BENZOCYCLO BUTENE MONOMERS” (Material Research Symposium Proceeding Vol. 227 p. 103, 1991) T.M. Stokich, Jr., W.M. Lee, R.A. Peters (以下文献1) には、ジビニルシリコキサンビスベンゾシクロブテンモノマーをメチレンに溶解させた溶解物をスピニル塗布した後、100°Cでペークして溶媒であるメチレンを除去し、その後、さらに300°C～350°Cまで加熱するとベンゾシクロブテン中の炭素4員環の熱開環重合反応で、下記化学式に示すジビニルシリコキサンビスベンゾシクロブテンモノマーを骨格とした3次元分子鎖からなる有機高分子膜の成長についての記述がなされている。

【0007】

【化2】



【0008】また、本発明者らは、現段階では未公開技術であるが、特願平09-164688にて機能性有機高分子膜の成長方法として有機モノマーの蒸発法を提案している。この方法は、有機モノマーを蒸発させて、気相中のモノマーを基板上で重合化して有機高分子膜を得る方法である。図13に、この有機モノマーの直接気化による有機膜成長装置を示す。タンク17中の有機モノマー1を減圧下で加熱して蒸発させる。ついで反応室を排気ボ

ンプ10により減圧し、気化原料配管35を通して蒸発した有機モノマーを反応室11に送る。有機モノマー分子は半導体集積回路が形成された半導体基板14の表面に吸着し、基板加熱部15によって供給される熱エネルギーによって重合反応が進行し、架橋構造を形成し有機絶縁膜を形成する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】スピニルコーティング法

の場合、有機モノマーを溶剤に溶かし、この溶解物をスピニ塗布するわけであるが、スピニコーティングの際に溶解物の90%程度は基板外に飛ばされるため出発原料の使用効率が悪い。また、スピニ塗布膜をベーク炉中で加熱して、まず溶剤を除去した後、さらに高温で加熱して有機モノマーの高分子化反応を生じさせて有機高分子膜を形成するわけであるが、ベーク炉中に酸素があると、酸素と有機モノマーの一部が反応して目的とした有機高分子膜にはならない場合もある。例えば、ジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテンモノマーをメチレンに溶解させた溶解物をスピニコーティングした後、ベークする際の許容酸素濃度は100 ppm以下である。このため、ベーク炉全体を窒素ガス置換する必要があり、低コストでの実現がむずかしい。さらに、溶剤に溶け込んでいる溶存酸素と有機モノマーがベーク時に反応する場合もあるため厳密な雰囲気制御が必要とされるが、スピニコーティング法で行うことは困難である。

【0010】また、スピニ塗布は局所排気されたスピニ塗布室で行うが、この際浮遊しているごみ粒子やスピニ塗布室の内壁にこびりつき乾燥、固化した有機モノマーの微粒子がスピニ塗布膜に混入して、膜質を劣化させる場合もある。さらに、スピニ塗布の場合、大量の有機溶剤を必要とし、環境負荷が大きいといった課題もある。

【0011】本発明者らは、有機モノマーを直接蒸発させ、機能性有機高分子膜を成長させる方法として、特願平09-16468を出願しているが、本特許出願に係る発明では、スピニコーティング法と比較して出発原料の使用効率が非常に良いという点で優れていた。しかしながら、有機モノマーを気液界面から気化させる方法を採用しているため、有機モノマーの蒸発が有機モノマーの蒸気圧に大きく依存し、有機モノマーの高温加熱が必要であった。一方で、有機モノマーは反応性を持つため、高温では重合反応も進行し、有機モノマーの気化が不安定になりやすいといった場合があり、改善が求められていた。

【0012】本発明は、以上のような問題に鑑みてなされたものであって、有機モノマーを効率良く気化させ、基板上に吹き付けて重合反応を行わせ、成長膜厚の高精度制御を可能とする有機高分子膜の成長方法を提供することを目的とする。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、有機モノマーを気化制御器に供給する工程と、この気化制御器内で有機モノマーを加熱するとともにキャリアガスを供給し、該有機モノマーの分圧を飽和蒸気圧より低い状態に維持しながら有機モノマーを気化させる工程と、この気化した有機モノマーを含むキャリアガスを前記気化制御器から反応室に輸送し、さらに該反応室内に設置された基板表面に吹き付け、有機モノマーを骨格に含む高分子膜を成長させる工程とを含む高分子膜の成長方法に関する。

【0014】本発明においては、有機モノマーを定量的

に基板表面に吹き付けるため、出発原料の使用効率は高い。また生成物である有機高分子膜は、出発原料たるモノマーの骨格を引き継ぐことから、出発原料モノマーの構造に対応した高分子膜を得ることができるといった高分子膜構造の制御性に優れている。

【0015】特に蒸気圧が低くかつ高温ではすみやかに重合反応が開始してしまうといった有機モノマーの気化に関して、キャリアガスを導入して有機モノマーの分圧を有機モノマーの飽和蒸気圧より下げるといった手法で重合反応速度が極めて遅い低温加熱下においても十分な気化が得られる。さらに、この有機モノマーを含むキャリアガスをポンプにより排気されている密閉された反応室内の基板上に有機モノマーの重合反応を進行させるため、有機モノマーが酸素等の反応性ガスと反応することなく、得られる高分子膜の一部酸化による誘電率増加等の特性劣化が生じる恐れはない。

【0016】また、液体流量制御器を介して所定量の有機モノマーを供給することで、精密に制御された所定量の有機モノマーの連続気化が可能となり、基板上に成長する高分子膜の膜厚を高精度に制御できる。さらに、気化原料配管および反応室の内壁を有機モノマーの気化温度以上に設定することで、有機モノマーの再液化が防止される。また、排気ポンプの前段に有機モノマーの気化温度以下に冷却したトラップを設置することで、排気ポンプ内での有機モノマーの再液化と重合反応を防ぐことができる。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】本発明は、高分子膜の骨格たる有機モノマーを気化させて、キャリアガスを用いて気相中を輸送し、反応室中に設置された基板表面に吹き付けることで、基板表面に有機高分子膜を形成するものである。通常のCVD法では、例えば液体有機シリカソースであるTEOS(テトラエトキシオルソシリケイト:  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )を気化させて反応室内でシリコン酸化膜を得る場合、反応室内で別配管経路より供給されるオゾンや酸素と気相中で化学反応を行わせて、 $\text{SiO}_2$ 膜を成長する。この場合、出発原料(TEOS)の化学構造とは異なった膜( $\text{SiO}_2$ )が成長する。一方、本発明のように、有機モノマーを気化させる場合、気相輸送された有機モノマーが基板上で重合反応を起こす。従って、出発原料の構造を骨格とした膜が成長する。従来のCVD法と区別するため、本発明による高分子膜の成長方法を、以後MVP(Monomer-Vapor Polymerization)法と呼ぶ。

【0018】このように、通常のCVD法と異なり、MVP法は有機モノマーを用いる点においていろいろな配慮を必要とした。まず、高分子膜の骨格たる有機モノマーは一般に蒸気圧が低く、また蒸気圧を高くするため高温加熱すると重合反応が生じてしまう。また、配管中有機モノマーを気相輸送する際、蒸気圧が低いため容易に

再液化が生じてしまうのである。

【0019】本発明では、まず気化制御器にキャリアガスと有機モノマーの両方を供給して、有機モノマーの気化をアシストする方法とした。有機モノマーの飽和蒸気圧を  $P_m$  (Torr)、キャリアガスの供給量  $C$  (sc cm)、液体有機モノマーの供給速度  $S_1$  (g/mi)、有機モノマーの分子量  $M_m$  (g/mol)、気化制御器内の全圧  $P$  とすると、キャリアガスを用いないで有機モノマーを気化させる場合の気化条件は、

$$P < P_m \dots \text{(式1)}$$

となり、有機モノマーの場合 100°C 加熱においても、その飽和蒸気圧は数 mTorr であるため、気化制御器内を超高真空にする必要がある。

【0020】一方、キャリアガスを用いた場合、有機モノマーの分圧がその飽和蒸気圧よりも低ければ気化が生じる。有機モノマーの分圧は、気化制御器内の全圧  $P$  とモル分率の積である。供給した有機モノマーがすべて気化したとすると、キャリアガスの供給速度が  $C$  (sc cm) であると、気化制御室の有機モノマーのモル分率  $R_m$  は、

$$R_m = \{ \{ S_1 \text{ (g/mol)} \div M_m \text{ (g/mol)} \} \times 22400 \text{ (cc/mol)} \} \div C \text{ (sc cm)}$$

と近似計算される。その結果、気化条件は、

$$P \times R_m < P_m \dots \text{(式2)}$$

となる。

【0021】従って、キャリアガス流量を多くして有機モノマーのモル分率を小さくすればするほど、有機モノマーの気化に必要な気化制御器内の全圧は高くてもよいことになる。例えば、キャリアガスにより有機モノマーを 1000 倍に希釈したとすれば、100°C における有機モノマーの飽和蒸気圧が 1 mTorr であったとしても、気化制御器内の全圧  $P$  を数 Torr とするだけで気化が生じるようになる。ただし、気化制御器に接続する排気ポンプの排気能力や気化制御器と反応室を結ぶ気化原料配管の圧力損失により、キャリアガスの供給量  $C$  を多くしそぎると気化制御器の全圧も上昇してしまうため、キャリアガス流量には最適範囲がある。

【0022】また、気化制御器内での有機モノマーの加熱温度にも制限がある。以後、この加熱温度を気化温度と定義するが、有機モノマーの飽和蒸気圧  $P_m$  は気化温度より大きく変化し、例えば 1 mTorr (100 °C)、50 mTorr (150 °C)、300 mTorr (180 °C) である。気化のみを考えれば、気化温度は高ければ高いほど良いわけであるが、一方有機モノマーの重合速度も増大してしまう。重合反応が生じて、2量体や3量体が形成されるとそれらの飽和蒸気圧は単量体と比較して著しく低いため、気化が不可能となる。

【0023】この重合反応速度も温度の関数であるが、気化制御器に供給される液体有機モノマーの重合反応が生じる前に気化してしまえば重合反応は無視できる。現

実的には、供給する有機モノマーの重合速度が有機モノマーの供給速度の 100 分の 1 以下であれば、重合反応は無視できた。

【0024】さらに、一度気化した有機モノマーは気化温度より低温なると再液化する。従って、気化制御器から反応室に至るまでかかる気化温度以下にならないようとする。すなわち、気化制御器に導入する前に、予めキャリアガス温度を予め気化温度と同じ温度に加熱しておき、また気化原料配管および反応室内壁を気化温度と同じあるいはそれよりも高い温度に加熱しておくことで有機モノマーの再液化を回避するのである。

【0025】ところで、気化制御器や反応室を減圧するための排気ポンプ内部を常に気化温度 (例えば、150 °C ~ 200 °C) 以上に保つことは難しい。したがって、排気ポンプ内で有機モノマーが再液化しないように、排気ポンプの前段に気化温度よりも十分低い有機モノマー回収低温トラップを設けて有機モノマーを回収することが好ましい。こういった有機モノマー回収低温トラップとして、例えば 10 °C ~ 30 °C 程度に冷却された水冷トラップを好適に用いることができる。

【0026】有機モノマーとしては、重合する反応性官能基を有する有機モノマーであれば、本発明の高分子膜の製造方法で用いることが可能である。有機モノマーの状態としては、気化制御器への供給しやすさを考慮すると、液体が好ましい。常温で液体のモノマーが最も好ましいが、常温で固体のモノマーについても、重合が顕著にならない温度 (重合速度 > 1 %/分) に加熱し、液体状態で気化制御器に供給することができる。

【0027】一例として半導体基板上に層間絶縁膜を形成する場合のジビニルシロキサンビスベンゾシクロプロテンモノマー (以下 DVS-BCB モノマー) の高分子膜の成長方法として、本発明は非常に有効である。実施形態の一例として用いられる DVS-BCB モノマーは、特に半導体基板上に低誘電率の層間絶縁膜を形成する際に用いられる有機モノマーである。

【0028】その際、有機モノマーのキャリアガスとしては、水素ガス、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス、ネオンガス等の有機モノマーに対して不活性なガスを適宜使用することができるが、特に有機モノマーとして DVS-BCB モノマーを使用した場合、高熱導伝率を有するヘリウムガスを用いることで、高分子膜の成長安定性が増し、超高速の半導体集積回路を高歩留まりで製造することができ、好ましい。

【0029】

【実施例】 (実施例 1) 以下、本発明の実施形態の一実施例として、有機モノマーとしてジビニルシロキサンビスベンゾシクロプロテン (分子量 390 g/mol) を用いた MWP 法による有機高分子膜の成長を、図面に示しながら説明する。

【0030】まず、DVS-BCB モノマーを有機モノ

マーとして用いたMVP法を行うに必要な基礎物性として、有機モノマー重合速度の温度依存性を示す。ここでは、加熱時間による分子量の変化をGPC(Gel Permeation Chromatography)法により測定し、DVS-BCBモノマーの未重合率( $1 - \alpha$ )を計算した。図1に、未重合率( $1 - \alpha$ )の対数と加熱時間の関係を示す。未重合率( $1 - \alpha$ )の対数、すなわち  $\log(1 - \alpha)$  が加熱時間に対して線形減少しており、1次反応速度式に従って重合反応が進行していることがわかる。この加熱時間に対する  $\log(1 - \alpha)$  の傾きは加熱温度が高いほど大きい。

【0031】例えば、該モノマーを1分間加熱すると、150°C加熱の場合0.03%のモノマーが重合反応を生じた過ぎないが、170°Cでは0.24%に増加し、180°Cでは1%以上にも達した。従って、重合反応は気化を抑制することから、気化温度には上限が存在するのである。この上限温度については、後で触れる。

【0032】このような重合特性を有する有機モノマーをキャリアガス供給により気化させるわけであるが、ここでは、気化制御器として図2に示したダイレクトリキッドインジェクション方式を採用した。以下図2及び図5を用いて説明する。この気化制御器は、シールド6cを挟んでヘッド6aとボディ6bのわずかな隙間空間を気化室6fとし、この気化室6fに、該ボディ6bのキャリアガス供給孔6dからキャリアガスが、そして有機モノマー供給孔6eからDVS-BCBモノマー(有機モノマー1)が供給される構造となっている。この有機モノマー供給孔6eの周りとボディ6bの表面近傍を加熱するためのヒータ6gで有機モノマー1は所定温度に加熱される。そして、排気ポンプ10で減圧された反応室11とつながる気化原料配管35aを介して気化室6fが減圧され、気化した有機モノマー1がキャリアガス2によって運び出される。なお、モノマー供給孔6eの直上のヘッドにつけられたダイアフラムバルブ6hがピエゾ素子によって上下に駆動し、一定流量の有機モノマーが供給された後有機モノマー供給孔6eの開口部は閉じる。この気化制御器は、気化制御器内に供給されるわずかな量の有機モノマーを加熱するだけで気化が行われることから熱効率がよく、特に本発明のように、飽和蒸気圧が低くかつ高温、長時間の加熱で容易に重合反応が生じるような有機モノマーを用いる場合には好適に用いられる。

【0033】次に、かかる気化制御器6を用いた場合の気化条件であるが、排気ポンプの排気能が一定の場合、気化室6fの全圧Pはキャリアガスの流量の関数となる。なお、ここでは有機モノマーの飽和蒸気圧は小さいために無視する。キャリアガスとしては、酸素および水を含有していないことが必須条件であるが、飽和蒸気圧が低くかつ温度に敏感な有機モノマーの場合熱伝導率が高いことが望ましい。Heは最も適したものあるが、有

機モノマーと反応しないArやN<sub>2</sub>でもよい。図3に本発明で用いた気化制御器の気化室内の全圧P(Torr)とHeキャリアガス供給量C(ccm)の一例を示す。キャリアガス流量の増加に伴い、気化室内の全圧は増加する。すなわち、気化室内の全圧Pは、P(C)と表現される。

【0034】DVS-BCBモノマー(有機モノマー1)の飽和蒸気圧Pmは温度の増加に対して指數関数に従うように増加する。例えば、125°Cで0.0078 Torr、150°Cで0.047 Torr、175°Cで0.21 Torrである。すなわち、飽和蒸気圧Pmは温度の関数であり、Pm(T)と表現される。

【0035】ところで、キャリアガスを用いた場合の有機モノマーの気化条件は(式2)で表わせるが、それを変形すると、

$$S1 < v(C, T) \dots \quad (式3)$$

$$v(C, T) = \{Mm \times C / 22400\} \times \{Pm(T) / P(C)\}$$

となり、気化制御器に供給するある一定量の有機モノマーを気化するために必要なキャリアガスの供給量(C)と気化温度(T)の条件範囲が求まる。ここで、キャリアガスの供給量C(ccm)、有機モノマーの供給速度S1(g/min)、有機モノマーの分子量Mm=390(g/mol)、気化制御器内の全圧P、気化温度Tである。

【0036】具体的には、全圧Pとキャリアガスの供給速度の関係(図3)と、DVS-BCBモノマーの飽和蒸気圧と温度(気化温度T)の関係とを、(式3)に代入し、さらに気化安全率β(ここでは、β=0.5)を(式3)右辺に積算することで、キャリアガスの供給速度をパラメータとして、気化温度Tと最大モノマー供給量Cの関係が求められる。この気化特性曲線は、気化制御器の構造に依存するものであり、また気化安全率βの設定で異なるものであるが、図4にその一例を示す。

【0037】キャリアガス供給量が一定の場合、気化温度が高いほど有機モノマーの最大供給量も増大しているが、これは気化温度上昇による有機モノマーの飽和蒸気圧の増大に対するものである。かかる特性曲線の下側の領域で、有機モノマーの気化が安定に進行するわけであるが、この安定気化領域は、キャリアガスの供給速度の増加より拡大していることがわかる。一方、気化温度の上昇に伴って図1に示したように、有機モノマーの重合速度が増大し、気化を抑制する。すなわち、有機モノマーの気化速度と重合速度の相対関係で決まるわけであるが、有機モノマーの重合速度が気化速度の100分1以下であれば実用上問題ないことがわかった。

【0038】HeキャリアガスによるDVS-BCBモノマーの気化には、図4に示した気化特性曲線から、気化温度、キャリアガス供給量、有機モノマー供給量を設定した。具体的な条件範囲は、全圧20 Torr以下に

保たれた気化制御器内にキャリアガスを 100 sccm ~ 3000 sccm 供給し、毎分 0.1 g ~ 0.01 g の DVS-BCB モノマーを気化制御器に供給して 100°C から 175°C の温度範囲で加熱することで、該ジビニルシロキサンビスベンゾシクロブテンを気化した。

【0039】図 5 に、かかる気化制御器を用いた高分子膜成長装置を示す。ここでは、高分子膜成長装置は、大別して有機モノマータンク 17、液体流量指示器 5、気化制御器 6、キャリアガス加熱フィルタ 8、気体流量制御器 7a、7b、反応室 11、配管加熱ヒータ 12、冷却トラップ 16、排気ポンプ 10、洗浄溶剤タンク 3 からなり、その他にキャリアガス 2、クリーニングガス 19、バージガス 19 および圧力送出ガス 4 を導入する配管と制御バルブから構成される。ここで、有機モノマータンク 17 には DVS-BCB モノマーが満たされ、また洗浄溶剤タンク 3 には、メチレンが貯えられている。また、キャリアガス 2、バージガス 19 および圧力送出ガス 4 はいずれもヘリウム (He) である。クリーニングガス 34 は、SF<sub>6</sub> と酸素あるいはオゾンの混合気体である。また CF<sub>4</sub> や C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> といったフロロカーボンガスと酸素あるいはオゾンの混合気体でもよい。なお、本願発明は、有機モノマーの気化と高分子膜の成長に関するものであり、その後の配管洗浄プロセスについては本願発明では言及しない。このため、以下に述べる実施例において作動させないバルブや配管が存在する。

【0040】以下、図 2 及び図 6 から図 11 を用いて該高分子膜成長装置による DVS-BCB モノマーの気化から DVS-BCB 高分子膜成長にいたる一連のプロセスを説明する。まず、初期状態 (図 6) では、気化制御器内のダイアフラムバルブ 6h、バルブ B21、バルブ I28 を “開” とし、排気ポンプ 10 で、排気配管 40、廃液配管 39、気化制御器 6、液体流量指示器 5、気化原料配管 35a、35b、および有機モノマー配管 36c、36d を真空引きをした。また、配管加熱ヒータ 12 によりキャリアガス供給配管 38 および気化原料配管 35a、35b、廃液配管 39、排気配管 40 を、有機モノマーの設定気化温度と同じあるいは該有機モノマーの重合反応が顕著 (重合速度 > 1 %/分) にならない範囲でわずかに高い温度に加熱した。例えば、DVS-BCB モノマーの気化温度を 150°C にした場合、該配管加熱温度を 170°C とする。配管温度は、配管各所に設置された熱電対 9 によりモニターし、常に設定温度となるよう配管加熱ヒータを制御する。

【0041】次に、図 7 に示すように、気化制御器内のダイアフラムバルブ 6h とバルブ B21、を “閉”、バルブ K30、バルブ A20 を “開” とし、キャリアガス供給配管 38 よりキャリアガス (He) 2 を気体流量制御器 7a とキャリアガス供給フィルタ 8 を介して気化制御器 6 に供給し、さらに気化原料配管 35a、35b を介して反応室 11 に流し、排気配管 40 を介して排気ボ

ンプ 10 で装置外に排気した。

【0042】ここでは、気化制御器を 150°C 加熱として、またキャリアガス加熱フィルタ 8 で He ガスを気化温度と同じ温度まで加熱した。気化制御器 6 に導入する He ガスを予め気化温度まで加熱しておくことで、温度低下による気化した DVS-BCB モノマーの再液化を防止する。ここで、キャリアガスの予備加熱温度も気化温度と同じにすることが原則ではあるが、有機モノマーの重合反応が顕著 (重合速度 > 1 %/分) とならない温度、例えば DVS-BCB では 175°C 程度まで高くすることも可能である。ただし、この予備加熱温度も本高分子膜成長装置に用いているバルブの耐熱温度 (ここでは、例えば 200°C) を超えないようにしなければならない。ここでは、DVS-BCB モノマーの気化温度 150°C の気化特性曲線より、He キャリアガス流量 500 sccm とした。この条件の場合、気化制御器の全圧 P は、7 Torr であり、反応室 11 は 2.0 Torr であった。また、反応室 11 内に設置された基板加熱部 15 により、半導体集積回路が形成されたシリコン基板 (半導体基板) 14 を 300°C に加熱した。DVS-BCB を用いた場合の基板加熱温度は 250°C ~ 400°C の範囲が適当である。

【0043】その後、図 8 に示すように、バルブ D23 を開き、圧力送出ガス (He) 4 により有機モノマータンク 17 より、有機モノマー配管 36a、b、c を介して液体流量指示器 5 に DVS-BCB モノマーを供給した。ここで、DVS-BCB モノマーの供給速度を精密に制御しながら、気化制御器 5 に送った。He キャリアガス流量 500 sccm、気化温度 150°C の気化条件より、DVS-BCB モノマーの供給速度は 0.03 g / 分とした。この段階では、気化制御器内のダイアフラムバルブ 6h が “閉” とした。

【0044】その後、図 9 に示すように、気化制御器 6 内のダイアフラムバルブ 6h を開き、DVS-BCB モノマーの気化を行った。気化された DVS-BCB モノマーは He キャリアガスとともに、反応室 11 内のシャワー ヘッド 18 で分散させた後、シリコン基板 14 上に吹き付けた。300°C に加熱された基板表面上では、DVS-BCB モノマーの重合反応を生じて DVS-BCB 高分子膜 (有機絶縁膜) 13 が形成された。モノマーの吸着効率が 20% の場合、8 インチ基板基板上に 1 μm の DVS-BCB 膜を成長するには、約 0.15 g の DVS-BCB モノマーの供給が必要である。従って、液体流量指示器 5 より流速 0.03 g / 分の DVS-BCB モノマーを 5 分間供給した。この際、排気配管 40 には未重合の DVS-BCB モノマーが含まれているが、水冷により 20°C 程度に冷やされた冷却トラップ 16 にたまり、排気ポンプ 10 に入り込まなかった。

【0045】所定量の DVS-BCB モノマーを気化させた後、図 10 に示すがごとく気化制御器内のダイアフ

ラムバルブ 6 h を閉じた。その後、図 1 1 に示すがごとくバルブ K 3 0 を閉じて He キャリアガス 2 の供給を停止した。反応室内のシリコン基板 1 4 を取り出した後、新たなシリコン基板を反応室 1 1 に設置し、図 8 と図 9 に示した He キャリアガスの供給と DVS-BCB モノマーの気化制御器 6 への供給で新たなシリコン基板上に DVS-BCB 高分子膜を成長する工程を繰り返した。

【0046】図 1 2 は、本発明による高分子膜成長装置を用いて気化した DVS-BCB モノマーから得た DVS-BCB 高分子膜と文献 1 に示されたスピニコーティング法により得られた DVS-BCB 膜の赤外吸収スペクトルを示す図である。吸収スペクトルはスピニコーティング法とほぼ同じものが得られており、DVS-BCB 膜が形成されていることがわかる。しかしながら、スピニコーティング法で得た DVS-BCB 高分子膜は、1700～1900 (cm<sup>-1</sup>) の領域で、赤外光の吸収率が増大している。この吸収は DVS-BCB 高分子膜の酸化に起因するとされており、スピニコーティング法での成膜プロセス中の酸素混入が原因と考えられる。一方、高分子膜成長装置を用いて気化した DVS-BCB 高分子膜には、酸素を含まない厳密な雰囲気制御下で DVS-BCB 高分子膜の成長を行ったため、このような赤外光の吸収が認められなかった。この DVS-BCB 高分子膜の比誘電率は 2.7 であった。

【0047】(実施例 2) 第 2 の実施例では、気化させた有機モノマーをプラズマガス雰囲気中に導入し、かかる有機モノマーの重合反応を促進させて、有機高分子膜の成長温度の低温化を図ったものである。図 1 4 に、プラズマガスを利用して気相中の DVS-BCB モノマーの開環重合反応を促進させた実施装置の構成図を示す。ここでは、プラズマを発生させることでベンゾシクロブテン骨格中の炭素四員環の開環反応をより低温で開始させ、DVS-BCB モノマーを骨格とした 3 次元分子鎖からなる高分子膜をより低い基板温度で得た他は、実施例 1 と同様に操作した。

【0048】まず、気化制御器 6 内のダイヤフラムバルブ 6 h を開き、DVS-BCB モノマーの気化を行った。気化された DVS-BCB モノマーを He キャリアガスとともに、反応室 1 1 内のシャワーヘッド 1 8 で分散した後、半導体集積回路が形成されているシリコン基板 1 4 上に吹き付けた。この際、電極として基板加熱部 1 5 はアース線 4 5 b を介して接地されており、また同様に電極としてシャワーヘッド 1 8 が RF 電源 4 3 とマッチングボックス 4 2 と RF ケーブル 4 4 を介して接続されている。

【0049】かかるシャワーヘッド 1 8 に、RF パワーを印加して、基板加熱部 1 5 とシャワーヘッド 1 8 間にプラズマを生成させた。ここでは、RF パワーは 50 W、また RF パワーの周波数を 13.56 MHz とした。また、成膜時の反応室 1 1 内の圧力は 0.77 Torr

とした。プラズマの持つエネルギーにより、気相でのベンゾシクロブテン骨格中の炭素四員環の開環反応が実施例 1 に比較してより低温で開始し、250℃に加熱された基板表面上では、開環した DVS-BCB モノマーの重合反応を生じて DVS-BCB 高分子膜(有機絶縁膜) 1 3 が形成された。かかるパワーを増大させることでさらに反応が促進され、成膜温度が増大するが、200W 以上のパワーを印加すると、DVS-BCB モノマーそのものが分解を開始してしまうため、RF パワーには 20～190W の範囲が好ましい。プラズマの生成のため、反応室の圧力は 0.5～1.0 Torr の範囲が好ましい。

【0050】基板温度は、プラズマの生成により低温化が可能となり、100℃から成膜が可能である。プラズマの生成により反応が促進された結果、モノマーの吸着効率が 25% となった場合、8 インチ基板上に 1 μm の DVS-BCB モノマーを成長させるためには、約 0.12 g の DVS-BCB モノマーの供給が必要である。したがって、液体流量指示器 5 より流速 0.03 g/分の DVS-BCB モノマーを 4 分間供給した。この際、排気管 4 0 には未重合の DVS-BCB モノマーが含まれているが、水冷により 20℃ 程度に冷やされた冷却トラップ 1 6 にたまり、排気ポンプ 1 0 に入り込まなかつた。

【0051】図 1 5 は本実施例による DVS-BCB 高分子膜の赤外線吸収特性図である。ここでは、基板加熱温度を 240℃ とした。図中には、溶剤に溶解された DVS-BCB モノマーをスピニコート法で塗布し、溶剤を除去し、ペーク後 350℃ で 30 分窒素雰囲気の電気炉で重合させた DVS-BCB 高分子膜の赤外線吸収スペクトルも記載している。この DVS-BCB 高分子膜の赤外線吸収スペクトルには、C=C、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (ベンゼン環)、CH<sub>3</sub>Si-、-SiO-、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-と-SiCH<sub>3</sub> に対応する吸収が認められた。1700～1900 (cm<sup>-1</sup>) での赤外線吸収の増大は、DVS-BCB の部分酸化によるものである。すなわち、スピニコーティング法の場合、DVS-BCB モノマー膜を窒素雰囲気の電気炉で加熱するのであるが基板入炉の際に酸素巻き込みが生じて DVS-BCB の部分酸化を生じさせたと推定される。

【0052】基板加熱温度 240℃ では、プラズマ発生の RF パワーが 10W の場合、DVS-BCB 高分子膜に特徴的なピークが認められなかった。RF パワーが 30W、50W、100W の場合には、DVS-BCB 高分子膜に特徴的な C=C、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (ベンゼン環)、CH<sub>3</sub>Si-、-SiO-、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-と-SiCH<sub>3</sub> に対応する吸収が認められた。また、DVS-BCB の部分酸化による 1700～1900 (cm<sup>-1</sup>) での吸収は認められなかった。これは、MVP 法においては、酸素が混入する過程がないためと推定される。この

DVS-BCB高分子膜の比誘電率は、2.7～2.8であった。一方、RFパワーが200W以上になると、1500 (cm<sup>-1</sup>) 付近でのベンゼン環に対応する吸収が非常に弱くなっていることから、プラズマガスによりDVS-BCB骨格の一部分解反応が生じているものと推定される。

【0053】上記と同様の結果は基板加熱温度100℃まで認められ、MVP法による高分子膜成長の低温化に対してプラズマ促進作用の有効性が確認された。このようにHeプラズマにより気相中の有機モノマーの重合が促進されるのであるが、プラズマガス種として少なくとも有機モノマーと反応しなければよく、例えばアルゴンやネオンでもよい。

#### 【0054】

【発明の効果】本発明によれば、半導体基板上に形成する有機高分子膜を構成する有機モノマーをキャリアガスを利用して気化させたため、絶縁性を劣化させたり比誘電率の増大を導く高分子膜の部分酸化といった反応が生じることがなく、高品質の高分子膜を得ることができ

る。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】DVS-BCBモノマーを加熱した場合の未反応モノマー残留率と加熱時間の関係図である。

【図2】本願発明の一実施形態である気化制御器の断面模式図である。

【図3】本願発明の一実施形態である気化制御器内の気化室全圧PとHeキャリアガス流量との関係図である。

【図4】本願発明の一実施形態の気化制御器内のDVS-BCBモノマー気化温度と最大モノマー供給量の関係を示す気化特性図である。

【図5】本願発明の実施例1による高分子膜成長装置の概略図である。

【図6】本願発明の実施例1による高分子膜成長装置を用いたDVS-BCB高分子膜の成長工程図である。

【図7】本願発明の実施例1による高分子膜成長装置を用いたDVS-BCB高分子膜の成長工程図である。

【図8】本願発明の実施例による高分子膜成長装置を用いたDVS-BCB高分子膜の成長工程図である。

【図9】本願発明の実施例1による高分子膜成長装置を用いたDVS-BCB高分子膜の成長工程図である。

【図10】本願発明の実施例1による高分子膜成長装置を用いたDVS-BCB高分子膜の成長工程図である。

【図11】本願発明の実施例1による高分子膜成長装置を用いたDVS-BCB高分子膜の成長工程図である。

【図12】本願発明の実施例1による高分子膜成長装置で形成されたDVS-BCB高分子膜の赤外線吸収特性図である。

【図13】有機モノマーを蒸発させて高分子膜を得る従来法の説明図である。

【図14】本願発明の実施例2による高分子膜成長装置

を用いたDVS-BCB高分子膜の成長工程図である。

【図15】本願発明の実施例2による高分子膜成長装置で形成されたDVS-BCB高分子膜の赤外線吸収特性図である。

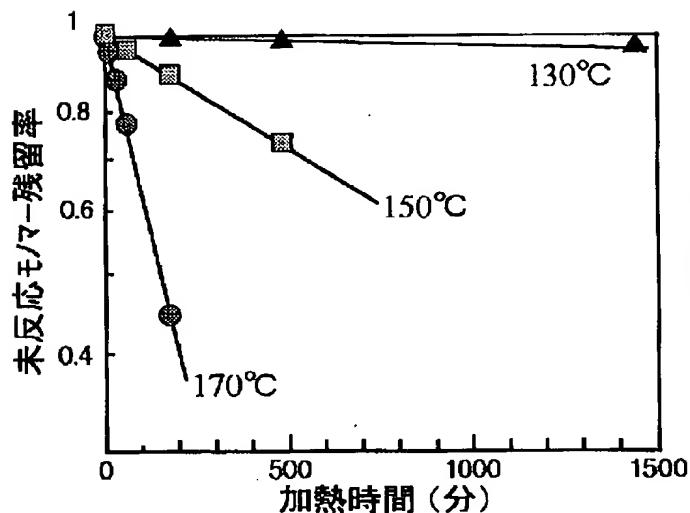
#### 【符号の説明】

- 1 有機モノマー
- 2 キャリアガス
- 3 洗浄溶剤タンク
- 3 a 洗浄溶剤
- 4 圧力送出ガス
- 5 液体流量指示器
- 6 気化制御器
- 6 a ヘッド
- 6 b ボディ
- 6 c シールド
- 6 d キャリアガス供給孔
- 6 e モノマー供給孔
- 6 f 気化室
- 6 g ヒータ
- 6 h ダイアフラムバルブ
- 7 a, 7 b 気体流量制御器
- 8 キャリアガス加熱フィルタ
- 9 熱電対
- 10 排気ポンプ
- 11 反応室
- 12 配管加熱ヒータ
- 13 有機絶縁膜
- 14 半導体集積回路が形成された半導体基板
- 15 基板加熱部
- 16 冷却トラップ
- 17 有機モノマータンク
- 18 シャワーHEAD
- 20 バルブA
- 21 バルブB
- 22 バルブC
- 23 バルブD
- 24 バルブE
- 25 バルブF
- 26 バルブG
- 27 バルブH
- 28 バルブI
- 29 バルブJ
- 30 バルブK
- 31 バルブL
- 32 バルブM
- 33 バルブN
- 34 クリーニングガス
- 35 a, b 気化原料配管
- 36 有機モノマー供給配管
- 37 a, b 洗浄溶剤供給配管

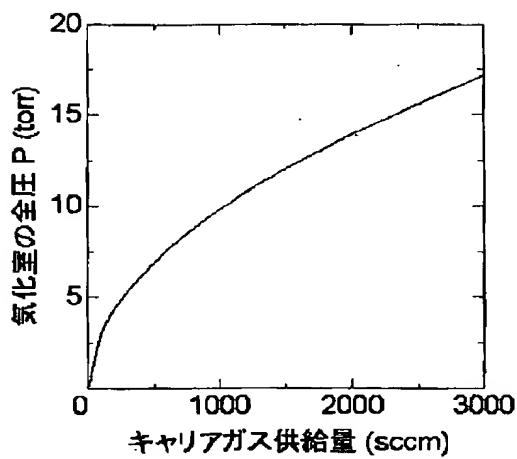
3 8 キャリアガス供給配管  
 3 9 廃液配管  
 4 0 排気配管  
 4 1 クリーニングガス供給配管  
 4 2 マッチングボックス

4 3 R F 電源  
 4 4 R F ケーブル  
 4 5 a, b アース線  
 4 6 プラズマ

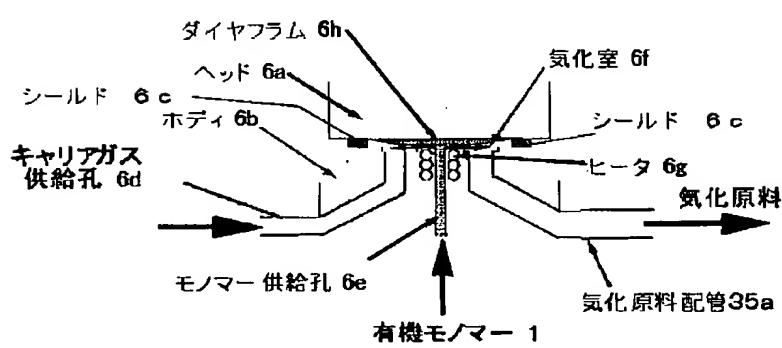
【図 1】



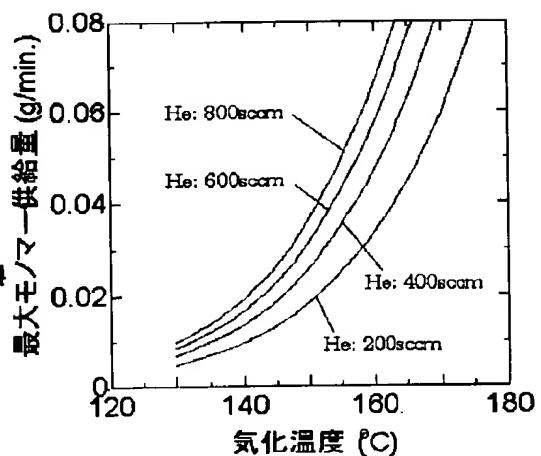
【図 3】



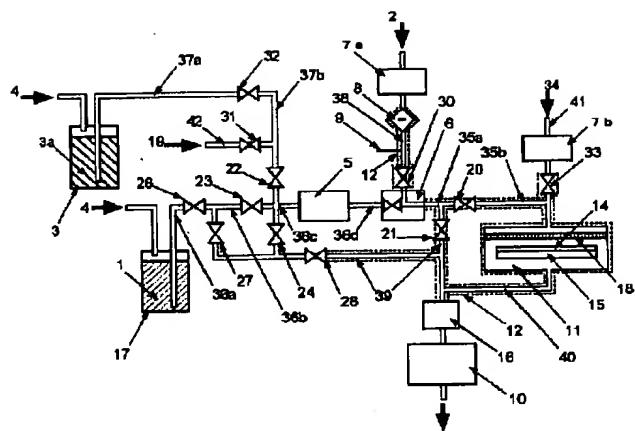
【図 2】



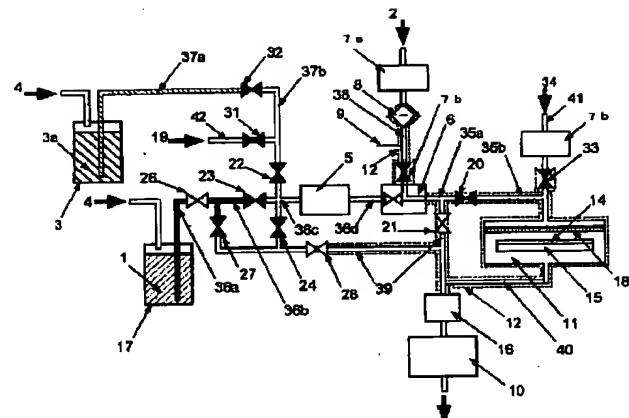
【図 4】



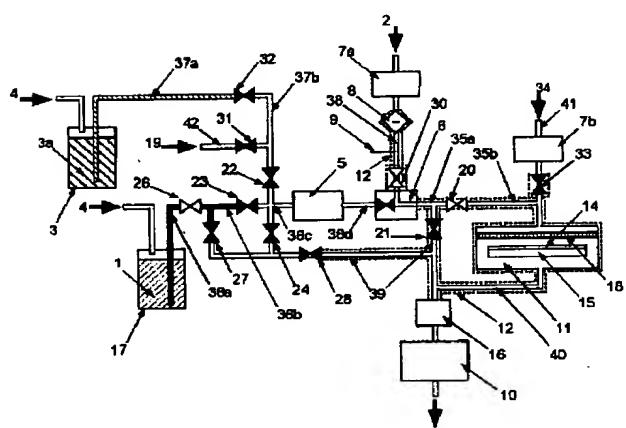
[图 5]



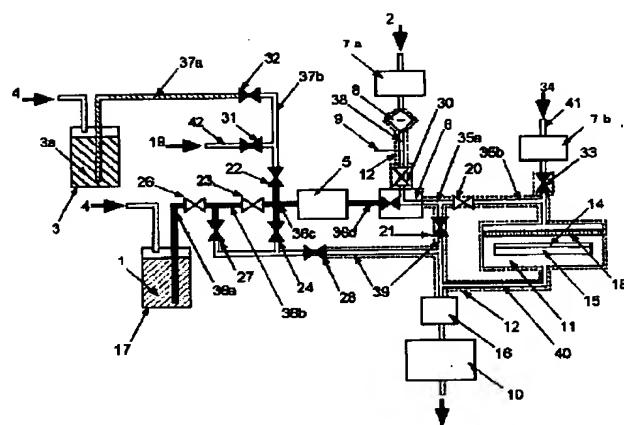
[ 図 6 ]



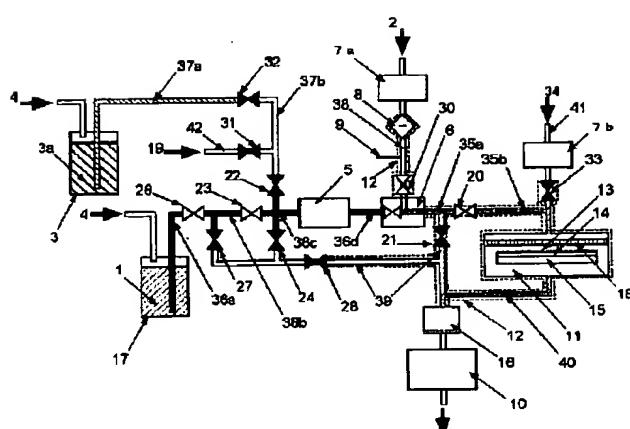
【図7】



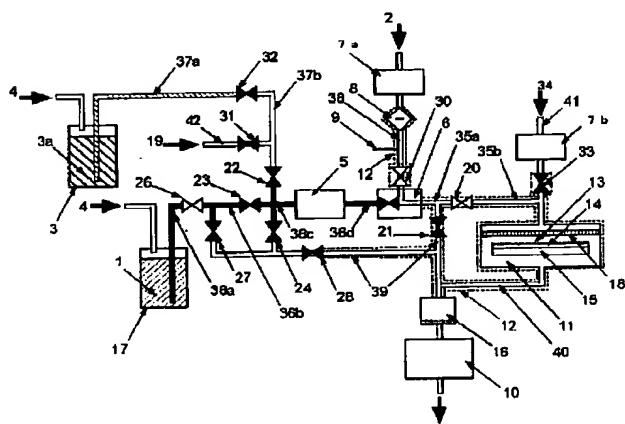
[ 図 8 ]



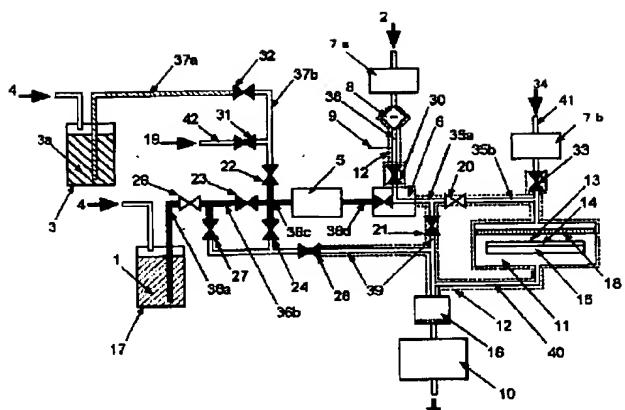
[図9]



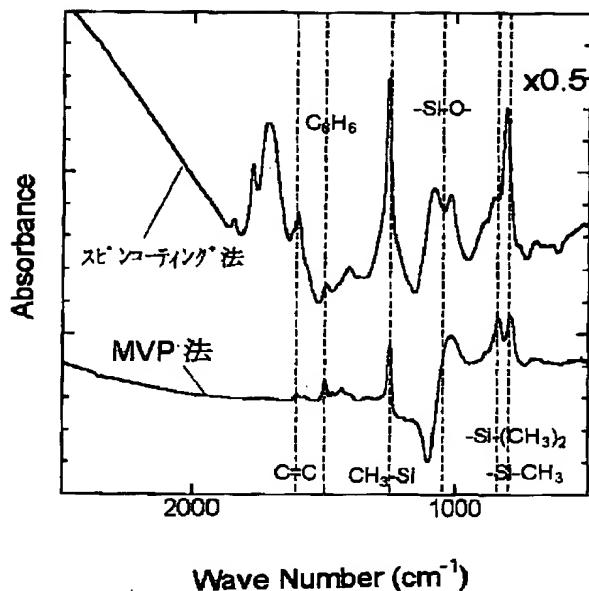
[ 図 10 ]



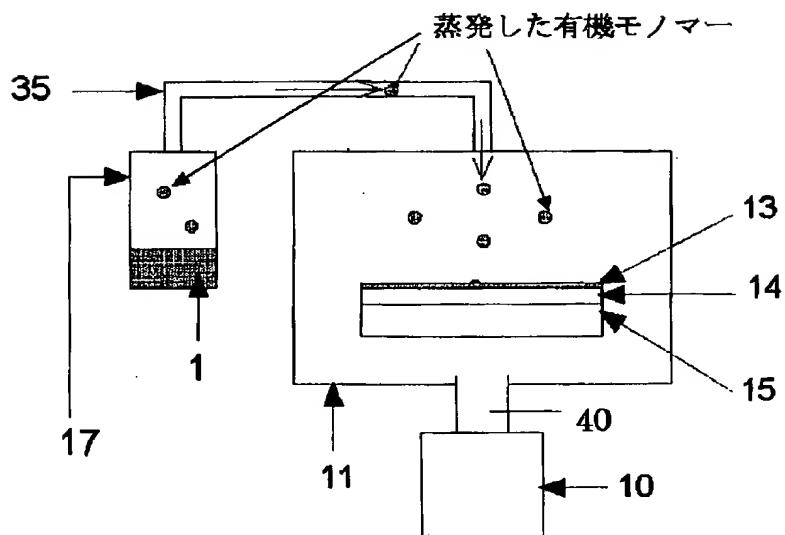
### 【図 1-1】



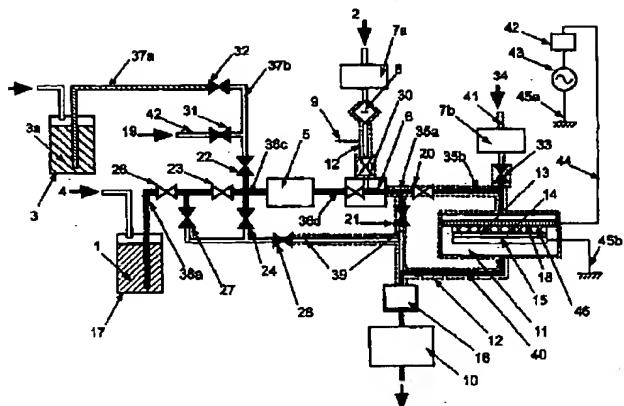
【図12】



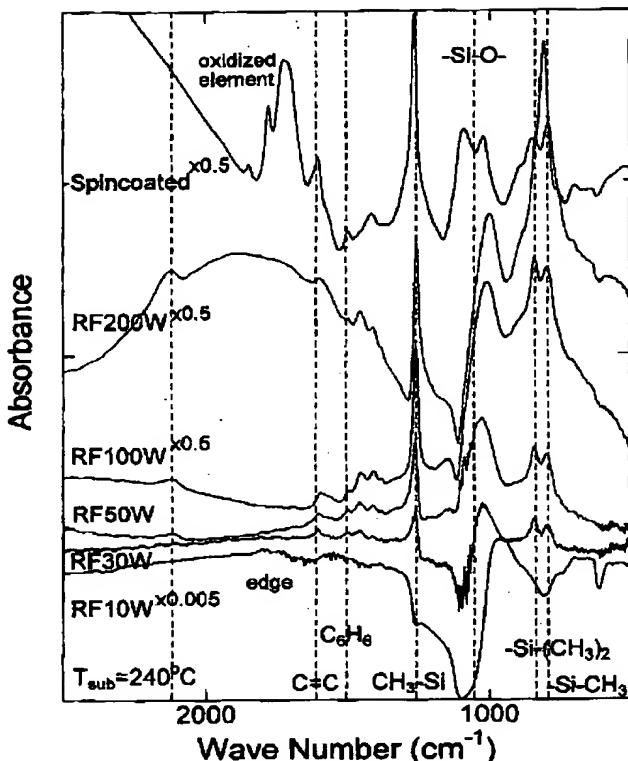
【図13】



### 【图 1-4】



【図15】



## フロントページの続き

(72) 発明者 林 喜宏  
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株  
式会社内

(72) 発明者 中野 昭典  
東京都多摩市永山6丁目23番1 日本工  
一・エス・エム株式会社内

(72) 発明者 清水 三喜男  
東京都多摩市永山6丁目23番1 日本工  
一・エス・エム株式会社内

(72) 発明者 西川 智寿  
東京都多摩市永山6丁目23番1 日本工  
一・エス・エム株式会社内

F ターム(参考) 5F045 AA00 AB39 AC17 AD06 AD07  
AD08 AE21 AF03 BB01 BB16  
CB05 DC63 DP03 DQ10 EC09  
EE03 EE17 EF05 EG08  
5F058 AA03 AB10 AC03 AF10 AH02